

型チタン合金の引張性質に及ぼす時効処理の影響

隠岐貴史 倉本英哲 柳沢 平*

Effect of Aging Treatment on Tensile Properties for Beta Ti Alloy

Takashi OKI, Hideaki KURAMOTO and Osamu YANAGISAWA *

Effect of the solution treatment and the aging treatment (STA) on the tensile properties for the vacuum sintered plus HIP'ed Ti-13mass%V-11mass%Cr-3mass%Al alloy which are produced by blending elemental powder method has been investigated. The HIP'ed material showed the remarkable embrittlement, and the equivalent high strength by the aging in short time with the heat treatment ingot material, when STA condition equal to the ingot material alloy was carried out. It was proven that the processing which combined the HIP treatment with the STA processing was possible for this material produced from the element powder.

Keywords : Ti-13mass%V-11mass%Cr-3mass%Al alloy, HIP, tensile properties, STA, precipitation

素粉末混合法により作製した Ti-13mass%V-11mass%Cr-3mass%Al 合金の引張性質に及ぼす溶体化時効処理の影響を検討したところ、本材料の溶製材と同じ条件の溶体化時効処理を施した場合、著しい脆化を示すが、短時間の時効処理により熱処理溶製材と同程度の高強度が得られた。また、素粉末から作製した本材料は HIP 処理と STA 処理を組み合わせた処理が可能であることを明らかにした。

キーワード : Ti-13mass%V-11mass%Cr-3mass%Al alloy, HIP, 引張性質, 溶体化時効, 析出

1 緒言

チタンの結晶構造は、変態点温度以下の低温域では稠密六方晶(hcp)構造を持ち、変態点温度以上の高温域では体心立方晶(bcc)構造へと同素変態する。一般に、hcp 構造を β 相、bcc 構造を α 相と呼び、この変態温度を変態点 (β トランザス) と言う。一方、チタン合金においては、種々の合金元素が添加され β トランザスが変化する。チタン合金は室温における構成相の種類に応じて、 β 型、(α + β) 型および α 型の各チタン合金に大別され、安定化元素の種類と量により室温で安定に存在する構成相が変わる。チタン合金のうち、純チタンと β 型チタン合金は単相からなり、(α + β) 型チタン合金は α 相と β 相の 2 相が共存する合金系で、マルテンサイト変態点が室温以上にある組成の合金である。また、 β 型チタン合金は準安定 β 型チタ

ン合金と安定 β 型チタン合金に分けられ、このうち準安定 β 型チタン合金は室温において、(α + β) 2 相を示すが、マルテンサイト変態点が室温以下にある組成の合金であり、安定 β 型チタン合金は β トランザスが室温以下にあり室温で単相からなる合金である。

これまでの研究で、 β 型チタン材として純チタン、(α + β) 型チタン合金として Ti-6mass%Al-4mass%V (特に断らない限り組成は mass% である) および β 型チタン合金として Ti-13V-11Cr-3Al 合金について、CIP 真空焼結 HIP プロセスからなる焼結法を適用し、組織と引張性質に及ぼす真空焼結温度と HIP 処理温度について検討した。その結果、同じように真密度を示す材料であっても、これらの組織を制御することにより、引張性質の最適化が図れることを報告した⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

β 型チタン合金は、(α + β) 型合金と比べて加工性

*広島大学大学院工学研究科

に富み、熱処理による組織調製により、強度と延性の最適化が図られ⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾、高強度材料が作られている。しかしこれらのほとんどは溶製材が主であり、型チタン合金の多くは粉碎が可能な母合金が少ないため粉末法による試みはほとんどなされていない⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾。

そこで本研究では、素粉末混合法により、実用型チタン合金の基礎材料である Ti-13V-11Cr-3Al 合金の製造を試みるため、HIP 処理を施した後、引張性質の優れた材料に対し溶体化時効処理を行い、溶製材と比較した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

供試粉末は Table 1 に示すような水素化脱水素法により製造された 150 μm 以下の粒径（平均粒径約 40 μm）のチタン粉末（住友シチックス㈱製）、325 μm メッシュ以下の粒径のパナジウム粉末（三津和化学薬品㈱製）、200 μm メッシュ以下の粒径のクロム粉末（三津和化学薬品㈱製）および 75 μm 以下の粒径の Al-42V 合金粉（福田金属箔粉工業㈱製）である。各粉末を重量比 Ti : V : Cr : Al = 73 : 13 : 11 : 3 になるように秤量し、V 型混合機およびボールミルにより乾式混合した。混合した粉末を CIP により成形（392MPa 下で 240s 間保持）した後、この圧粉体を 1×10^{-4} Pa 下で 1458 ~ 1678K の 3 温度で 10.8ks 間焼結した（真空焼結材と呼ぶ）。さらに、この真空焼結材に、196MPa で、トランザス（993K⁽¹³⁾）の上下（973K、1073K および 1273K）の 3 温度において 7.2ks 間 HIP 処理を施した（HIP 処理材と呼ぶ）。これらの HIP 処理材に、溶体化処理後時効処理^{(4),(13)-(17)}を施した（STA と呼ぶ）。溶体化処理は、1073K で 2.4ks 間アルゴン雰囲気中にて保持した後水冷（w.q.）した。この溶体化した材料を、753K で 3.6ks、64.8ks および 270ks 間真空中で時効処理した。

また、HIP 処理と STA 処理を同時に行うことを目的として 1073K-7.2ks の HIP 処理を行った後、753K まで炉冷し、28.8ks 間保持した材料を作製した（HSTA 材と呼ぶ）。

2.2 試験方法

密度測定は、JIS に準拠したアルキメデス法によって行った。ここで、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡（SEM）レベルで、空洞が観察されない HIP 処理材で得られた値（4.817Mg/m³、文献値：4.816Mg/m³⁽¹⁴⁾）を真密度として用いた⁽³⁾。また、焼結組織の観察には、光学顕微鏡および SEM を用いた。合金元素の拡散状況および結晶構造の確認には X 線マイクロアナライザ（EPMA）および X 線回折装置（XRD）を用いた。

直径が約 16mm、長さが約 55mm の円柱形状の真空焼結材および HIP 処理材から直径が 6mm、平行部長さが 25mm の引張試験片を旋盤により切出し、引張試験に供した。引張試験は、ひずみ速度 4.3×10^{-4} s⁻¹ の条件で行い、ひずみゲージ式の伸び計を用いて破壊に至るまでの伸びを測定した。引張破面の観察には SEM を用いた。

2.3 真空焼結材と HIP 処理材

これまでの研究⁽³⁾で得られた各焼結材の相対密度を Fig. 1 に示す。真空焼結温度が 1458K 以上の真空焼結材に対して HIP 処理を施すことにより、ほぼ 100% の相対密度を有する材料を得ている。また、Fig. 2 に焼結組織の概略を整理した。図中に示した黒丸は各材料において延性の優れた製造条件であり、未拡散（imperfect diffusion）と示したのは、EPMA でクロムやパナジウムの未拡散部分が観察された材料を意味する。トランザス以下の低温 HIP 処理材の場合、真空焼結温度が 1403K 以下の真空焼結材で示された元素の未拡散組織は、99% 以上の相対密度を有する低温 HIP 処理材にも観察された⁽³⁾。

Table 1 Chemical compositions of received powders (mass%)

Powder	Fe	Si	Cl	Mn	Mg	N	C	H	O	Ti	V	Al	Cu	P	Pb	S
Titanium	0.016	<0.010	<0.010	0.001	<0.003	0.005	0.009	0.015	0.20	Bal.	-	-	-	-	-	-
Vanadium	0.012	0.025	-	-	-	0.068	0.024	0.006	0.504	-	Bal.	0.034	-	-	-	-
Chromium	0.028	0.010	-	-	-	0.002	0.002	-	0.07	-	-	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.0008
Al-V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41.75	Bal.	-	-	-	-

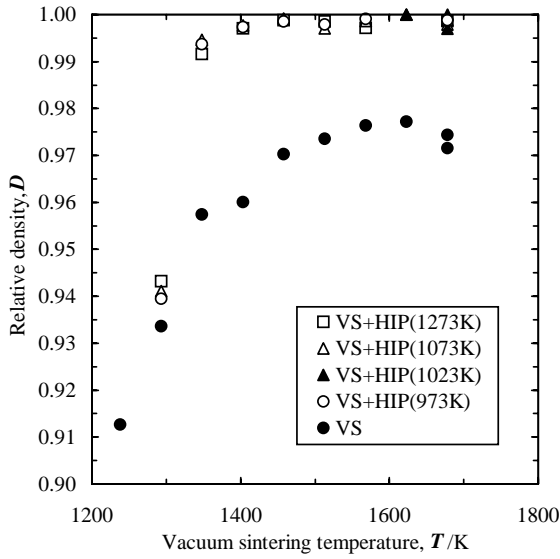


Fig. 1 Effect of vacuum sintering temperature on relative densities of vacuum sintered and vacuum sintered + HIP'ed Ti-13V-11Cr-3Al alloys.

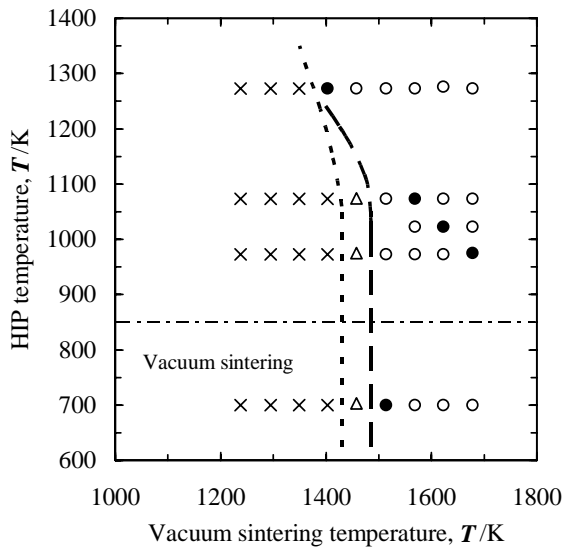


Fig. 2 Effect of vacuum sintering temperature on the microstructures of vacuum sintered and vacuum sintered + HIP'ed Ti-13V-11Cr-3Al alloys. ○: diffusion, ×: imperfect diffusion (V,Cr), △: imperfect diffusion (Cr), ●: the material of highest ductility.

3 結果と考察

3.1 相対密度の変化及び組織

ほぼ 100%の相対密度を示す各 HIP 処理材では STA 処理後の密度の変化は見られなかった。また、STA 処理を施した HIP 処理材の組織は、真空焼結材と HIP 処理材の組織と同様に、等軸結晶粒組織を示した (Fig. 3)。

図中に示される黒色部が 相で、白色部が 相である。一部の低温 HIP 処理材で観察された不均一組織⁽³⁾は見られず、バナジウム等の添加元素の拡散が進行しているものと思われる。

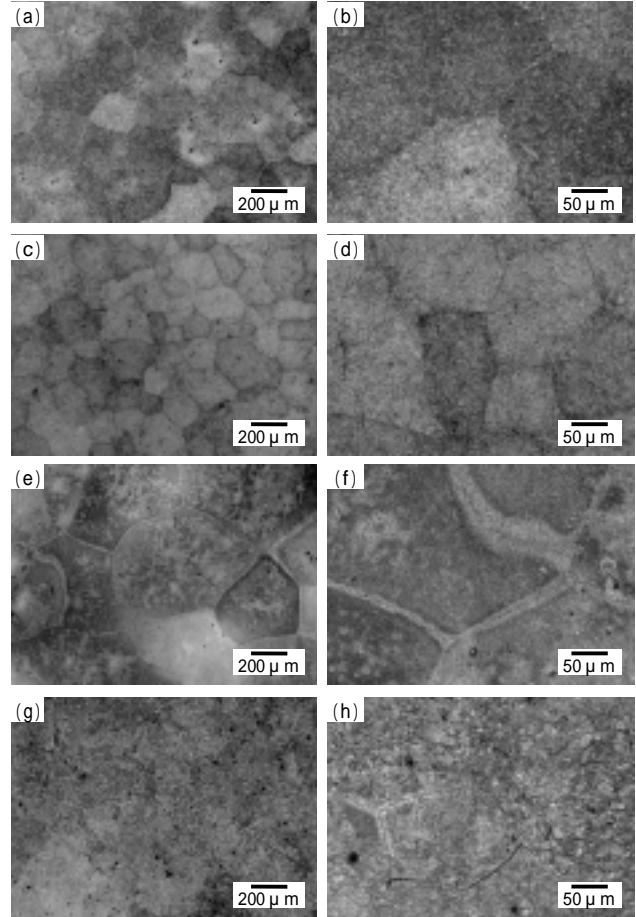


Fig. 3 Typical optical micrographs of STA'ed (aging time, $t=270\text{Hr}$, except for (g),(h)) Ti-13V-11Cr-3Al alloy compacts, vacuum sintered at (a),(b)1678K + HIP'ed at 973K, (c),(d) 1568K + HIP'ed at 1073K, (e),(f)1458K + HIP'ed at 1273K and (g),(h)1568K + HIP'ed at 1073K (aging time, $t=18\text{Hr}$).

3.2 引張強さ

STA 処理した HIP 処理材の引張性質を Fig. 4 に示す。このとき STA 処理を施す HIP 処理材は、それぞれ添加元素の拡散が十分で、延性に優れているもの⁽³⁾を選択した。1568K で真空焼結した後 1073K-7.2ks で HIP 処理を施した材料に STA 処理 (HIP(1073K)+STA) を行ったところ、時効時間 64.8ks で 1424MPa の引張強さが得られ、さらに、270ks 間の時効処理を行うと引張強さは低下した。この STA 処理材における引張強さの増加は時効処理の時間とともに大きくなり、析出 相

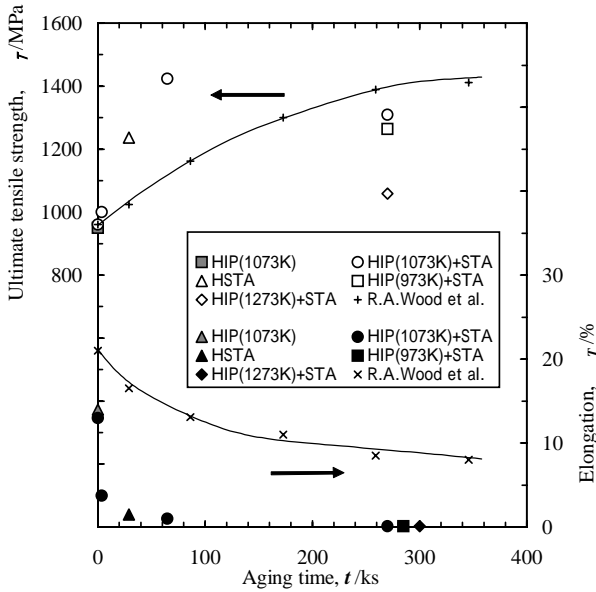


Fig. 4 Effect of aging time on ultimate tensile strength and elongation of Ti-13V-11Cr-3Al alloys. The experimental alloys were HIP'ed and STA'ed after vacuum sintering.

の量と大きさによるものと考えられ、相の析出間隔に依存する^{(3),(10)}。その後の強度低下は過時効によるものと思われる。さらに、1273Kの温度でHIP処理を行ったSTA処理材には、as-HIP処理材と同様にPFZ(無析出帯、Fig. 3(f))が観察されることと、973Kおよび1073Kの温度でHIP処理を行ったSTA処理材より析出相の量が少ないことから、これらの強度より低かったと考えられる。一般的に型チタン合金の強度は、ホール・ペッチ則に従わず相の析出間隔に依存する⁽¹⁸⁾ことが明らかにされており、粉末材では著者らも確認している⁽³⁾。

また、HSTA材の引張強さは、HIP(1073K)+STA材のそれと滑らかな同一曲線で表すことができる。HIP(1073K)+STA材は前述したように、真空焼結後1073K-7.2ksでHIP処理した材料を1073Kで溶体化後水冷し、753Kで時効処理を行った材料であり、HSTA材は1073K-7.2ksでHIP処理した後そのままHIP処理状態で753Kまで炉冷し時効処理を行った材料である。本材料のように相が安定な材料では、溶体化後必ずしも急冷を必要としないことからHIP処理とSTA処理を組み合わせた処理が可能であった。これとほぼ同じ温度でSTA処理された溶製材では、1129~1489MPaの引張強さが報告^{(4),(13)-(17),(19)}されている。本材料は一

般に252~360ksの時効処理が行われるが、素粉末から作製したHIP処理材では短い時効時間で引張強さの増加が見られる。HIP効果により相の析出サイトの空隙が均一で多く生じたためと考えられる。

3.3 破断延性

STA処理を行ったHIP処理材の伸びをFig. 4に示す。HIP(1073K)+STA材の伸びは、時効処理時間が3.6ksで4%まで急激に低下し、さらに、270ks間時効処理を行うとほとんど延性を示さなくなる。973Kおよび1273KにおけるHIP処理材を270ks間時効処理した材料においても同様に延性の向上は見られない。また、HSTA材は引張強さと同様にHIP処理温度の同じSTA(HIP(1073K)+STA)材と同一傾向を示した。STA処理された溶製材では、約8%^{(16),(19)}、2~4%⁽¹⁷⁾が報告されており、as-HIP材への本条件でのSTA処理は著しい脆化をもたらす。また、A.DeLeon等⁽⁴⁾は1073K-3.6ks, w.q.+773K-360ksのSTA処理を行うことにより $\sigma = 1489\text{MPa}$ 、 $\epsilon < 2\%$ の引張性質を報告している。この脆化は、脆性、脆性、 TiCr_2 金属間化合物が生じていることとクロムが粒界を優先的に拡散することから粒界強度が低下した(後述のとおり、本STA処理材の引張破断面はほとんど粒界破壊している。Fig. 5参照)ことが考えられるが詳細は不明であり、今後の検討を必要とする。

各材料の引張り試験後の破断面をFig. 5に示す。引張り試験後の試料には、すべて延性破面が示されている。高温HIP処理材およびSTA処理材では粒界破断が多く、特にSTA処理材はほとんど粒界破断を示す。真空焼結温度の高い低温HIP処理材では、粒内破断が増え、ディンプルの直径が小さい平面的な破面を呈している。ディンプルの直径が小さくなるのは相の析出が増加することでポイドの析出サイトが増加するためである⁽⁶⁾。また、破断面および破断面近傍の組織観察から、亀裂の進展は黒色部(相)の多い低温HIP処理材においては析出相を介して見られ、白色部の多い高温HIP処理材およびSTA処理材では粒界に沿って進行している様子が見られた。STA処理材の内、低温およびトランザス近傍の温度でHIP処理を施した材料では粒界近傍への相の析出が多く見られ、一方高温HIP処理材ではPFZが見られたことから、STA処理材はともに粒界破断を示したものと考えられる。

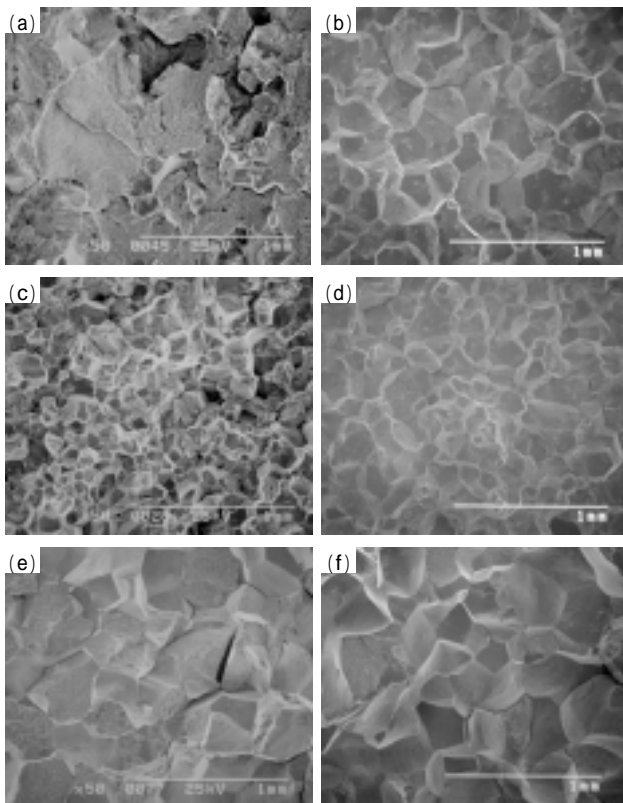


Fig. 5 SEM fractographs of tensile test specimens, (a),(b) vacuum sintered at 1678K + HIP'ed at 973K, (c),(d) vacuum sintered at 1568K + HIP'ed at 1073K and (e),(f) vacuum sintered at 1458K + HIP'ed at 1273K, and (b),(d),(f) STA'ed after HIPing.

4 結 言

素粉末混合法により作製した HIP 焼結 Ti-13V-11Cr-3Al 合金に溶体化時効処理を施し、室温における引張性質を調べ以下のような結果を得た。

(1) STA 処理材は真空焼結材と HIP 処理材の組織と同様に等軸結晶粒を示した。STA 処理した低温(973K) HIP 処理材では粒界近傍への相の析出が多く、STA 処理した高温(1273K) HIP 処理材には PFD が観察され、引張試験後の STA 処理材では粒界破壊が主に観察された。

(2) as-HIP 材では溶製材と同じ条件の STA 処理を施す場合、著しい脆化を示し、短時間の時効処理により熱処理溶製材と同程度の高強度が得られた。さらに、素粉末から作製した本材料では HIP 処理と STA 処理を組み合わせた処理が可能である。

おわりに、本研究を実施するに際して使用した HIP

装置(三菱重工業㈱製, Labo HIP) 遊星型ボールミル(フリッチュ社製, P-6 型)等は日本自転車振興会の補助金により整備したものであることを記し、関係各位に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢 平: 日本金属学会誌, 59(1995), 746
- (2) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢 平: 軽金属, Vol.46, No.8(1996), 371
- (3) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢 平: 広島市工業技術センター年報, 14(2000), 44
- (4) A.DeLeon and D.O.Northwood: Microstructural Science, 11(1983)29
- (5) 新家光雄, 小林俊郎, 本田弘之: 材料とプロセス, 3(1990), 345.
- (6) G.Terlinde, H.J.Rethjen and K.-H.Schwalbe: Metall. Trans. A, 19A(1988), 1037.
- (7) 岡田稔, 西川富雄: 日本金属学会誌, 50(1986), 555.
- (8) 菅谷光司, 池田保之, 高木節雄: 粉体および粉末冶金, 第 41 巻, 第 8 号(1994), 964
- (9) 萩原益夫, 高橋順次, 江村聡, 河部義邦, 海江田義也, 川周治, 鈴木洋夫: 金属材料技術研究所研究報告集, 17(1995), 73.
- (10) 萩原益夫, 三浦伸, 高橋順次, 海江田義也, 河部義邦: 材料とプロセス, 3(1990), 1621
- (11) 葎谷慎也, 黒田大介, 新家光雄, 福永啓一, 齊藤卓, 古田忠彦: 軽金属学会大会講演概要, 96th(1999), 341
- (12) 古田忠彦: 材料とプロセス, 2(1993)618
- (13) 鈴木洋夫, 原田健一郎: チタンテクニカルガイド, 内田老鶴圃(1993)63
- (14) K.H.Miska: Materials Engineering, 7(1974), 61
- (15) 丹羽直毅, 郡司牧男, 新井聖, 伊藤邦夫: 東京大学工学部総合試験場年報, 第 47 巻(1988), 241
- (16) R.A.Wood and H.R.Ogden: "The All-Beta Titanium Alloy", Battelle Memorial Institute, DMIC Report 110, April(1959), 25
- (17) H.W.Rosenberg: "Ti-13V-11Cr-3Al Data Sheet," Beta Titanium alloys in the 1980's, R.R.Boyer and H.W. Rosenberg, eds., TMS-AIME Publications, Warrendale, PA, (1980), 397-400
- (18) 宗木政一, 阿部義邦, 貝沼紀夫, 高橋順次: 日本金属学会誌, 55(1991), 158
- (19) 日本金属学会: 非鉄材料, 日本金属学会(1987), 138